



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11035589 A**(43) Date of publication of application: **09.02.99**

(51) Int. Cl

C07F 15/00
C01G 55/00
C23C 16/18

(21) Application number: **09225493**(71) Applicant: **KOJUNDO CHEM LAB CO LTD**(22) Date of filing: **17.07.97**(72) Inventor: **KADOKURA HIDEKIMI**

(54) **PRODUCTION OF
 BIS(ALKYLCYCLOPENTADIENYL) RUTHENIUM
 COMPLEX AND PRODUCTION OF
 RUTHENIUM-CONTAINING THIN FILM USING
 THE SAME**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a ruthenium compound which is a liquid at ambient temperature for preparing an Ru or an RuO₂ film as a thin film for electrodes of a semiconductor device according to a chemical vapor deposition(CVD) method and to provide a method for producing the ruthenium compound.

SOLUTION: This bis (ethylcyclopentadienyl) ruthenium or bis (isopropylcyclopentadienyl) ruthenium is a liquid at ambient temperature and has a sufficient vapor pressure at about 100°C. Thereby, the compound as a CVD raw

material can quantitatively be fed by gas bubbling or a liquid mass flow controller and thermally decomposed on a substrate at 600°C in a hydrogen atmosphere to form a pure Ru thin film. The compound can be produced in high yield by reacting ruthenium trichloride hydrate with ethylcyclopentadiene or isopropylcyclopentadiene and zinc powder in an alcohol solvent at a temperature within the range of -30 to 0°C.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-35589

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月9日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 7 F 15/00
C 0 1 G 55/00
C 2 3 C 16/18

識別記号

F I

C 0 7 F 15/00
C 0 1 G 55/00
C 2 3 C 16/18

A

審査請求 未請求 請求項の数5 書面 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-225493

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月17日

(71) 出願人 000143411

株式会社高純度化学研究所

埼玉県坂戸市千代田5丁目1番28号

(72) 発明者 門倉 秀公

東京都豊島区千川町1丁目25番7号203室

(54) 【発明の名称】 ビス (アルキルシクロペンタジエニル) ルテニウム錯 体の製造方法およびそれを用いたルテニウム含有薄膜 の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 半導体装置の電極用薄膜として、Ru、RuO₂膜をCVD法でつくるための室温で液体のRu化合物とその製造方法を提供することである。

【解決手段】 ビス (エチルシクロペンタジエニル) ルテニウムまたはビス (イソプロピルシクロペンタジエニル) ルテニウムは、室温で液体であり、100℃付近で充分な蒸気圧を有しているので、CVD原料として、ガスバブリングないし液体マスフローコントローラーにより定量的に供給でき、水素雰囲気中、600℃の基板上で熱分解し、純Ru薄膜を形成することができた。該化合物は、三塩化ルテニウム水和物とエチルシクロペンタジエンまたはイソプロピルシクロペンタジエンをアルコール溶媒中で亜鉛粉と-30~0℃の範囲で反応させて高収率で製造できた。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 三塩化ルテニウム水和物とエチルシクロペンタジエンまたはイソプロピルシクロペンタジエンをアルコール溶媒中で亜鉛粉と反応させるビス（アルキルシクロペンタジエニル）ルテニウム錯体の製造方法。

【請求項2】 ビス（アルキルシクロペンタジエニル）ルテニウム錯体がビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウム錯体およびビス（イソプロピルシクロペンタジエニル）ルテニウム錯体である請求項1のビス（アルキルシクロペンタジエニル）ルテニウム錯体の製造方法。

【請求項3】 亜鉛粉を分割添加し、反応温度を $-30 \sim 0^{\circ}\text{C}$ の範囲で反応させる請求項1のビス（アルキルシクロペンタジエニル）ルテニウム錯体の製造方法。

【請求項4】 含有する金属化合物不純物の合計が10ppm以下の高純度である請求項1のビス（アルキルシクロペンタジエニル）ルテニウム錯体の製造方法。

【請求項5】 ルテニウム含有薄膜を化学気相成長により作る方法において、加熱した基板をビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウム錯体またはビス（イソプロピルシクロペンタジエニル）ルテニウム錯体と接触させることを特徴とするルテニウム含有薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウム錯体およびビス（イソプロピルシクロペンタジエニル）ルテニウム錯体の製造方法およびそれを用いて化学気相成長法（以下CVD法という）によりルテニウム含有薄膜を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ULSIの高集積化に伴い、キャパシターとして高誘電率の $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 薄膜が開発中である。この電極として、Ruおよび/または RuO_2 薄膜が多く使われている。該Ru薄膜の製法としては、Ru金属のスパッタリングが多く用いられ、 RuO_2 薄膜の製法としてはRu金属の反応性スパッタリングが多く用いられているが、より微細化した場合のステップカバレージや量産性への対応としてCVD法が期待されている。CVD法に用いる揮発性のRu化合物としては、トリス（ジピバロイルメタナート）ルテニウム $\text{Ru}(\text{dpmm})_3$ やビスシクロペンタジエニル $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ が検討されている。平成6年秋季第55回応用物理学会学術講演会講演予稿集p347, 19p-M-9（中林ら）では、CVD法で原料として $\text{Ru}(\text{dpmm})_3$ を用い、 600°C のSi基板上にRuを成膜し、その後酸素を導入してRu上に RuO_2 を成膜したことが開示されている。しかし、 $\text{Ru}(\text{dpmm})_3$ は融点 168°C の室温では固体結晶であり、 0.1Torr の蒸気圧は 136°C 付近であり、昇華による供給となる。 *

*【0003】D. E. Trent, B. Paris and H. H. Krause, Inorg. Chem. Vol. 3, 1057 (1964) には、 94°C に保った $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ からの昇華蒸気を水素ガスに同伴させ、 595°C のヴァイコールガラス基板に99.99%の純粋のルテニウム金属鏡面の膜をCVD法で形成したことが開示されている。

W. -C. Shin and S. -G. Yoon, 9th International Symposium on Integrated Ferroelectrics (Santa Fe, NM. March, 1997) 104pでは、 $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ を原料として、酸素ガス中で、 350°C 程度の温度のCVDを行い、 SiO_2/Si , MgO 基板上に200nmの RuO_2 膜を形成したことが開示されている。

【0004】USP 5130172 では、 100°C 以下の加熱で得られた L_mMR_n で表される有機金属化合物の蒸気を、 190°C 以下の加熱基板にさらし、次いで 100°C 以下で水素ガスにさらし、該有機金属と水素を反応させ、金属膜をコーティングするプロセスが開示されている。ここで、 L_mMR_n において、Lは水素、エチレン、アリル、メチルアリル、ブタジエニル、ペンタジエニル、シクロペンタジエニル、メチルシクロペンタジエニル、シクロヘキサジエニル、ヘキサジエニル、シクロヘプタトリエニル、またはこれらの誘導体で、炭素数5より小さいアルキル側鎖を少なくとも一つ持つものを表し、Mは容易に二つの酸化状態をサイクルでき、かつ炭化水素配位子を触媒水添できる金属を表し、Rはメチル、エチル、プロピル、ブチルを表し、nは0から金属の価数までの整数で、mは0から金属の価数までの整数で、かつ $(m+n)$ が金属の価数となる。化合物名を特定したクレームに記載されたシクロペンタジエニル系Ru化合物は、シクロペンタジエニル（メチルシクロペンタジエニル）ルテニウム $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)$ 、ルテノセニルアセチレン $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CCH})$ 、エテニルルテノセン $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHCH}_2)$ 、ビス（メチルシクロペンタジエニル）ルテニウム $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2$ 、エチルルテノセン $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_3)$ である。

【0005】これまでに挙げられた個々の化合物の融点をDictionary of Organometallic Compounds, Vol. 3 (2nd Ed. 1996, Chapman & Hall) から引くと表1のようになり、エチルルテノセン以外はすべて、室温 25°C で固体である。

【0006】

【表1】

	融点℃
ビス(シクロペンタジエニル)ルテニウム $Ru(C_5H_5)_2$	199-200
ビス(メチルシクロペンタジエニル)ルテニウム $Ru(C_5H_4CH_3)_2$	61-63
シクロペンタジエニル(メチルシクロペンタジエニル)ルテニウム $(C_5H_5)Ru(C_5H_4CH_3)$	41-42
エチルルテノセン $(C_5H_5)Ru(C_5H_4CCH)$	73-74
エチルルテノセン $(C_5H_5)Ru(C_5H_4CHCH_2)$	53.5-54.5
エチルルテノセン $(C_5H_5)Ru(C_5H_4CH_2CH_3)$	12-12.5

【0007】CVD法において、原料化合物を昇華で供給する方法は、液体で供給する方式やキャリアガスのバブリングによる液体の蒸発で供給する方式に比べ、定量性、制御性、量産性が劣っている。そのため室温の供給時に液体であり、かつ十分な蒸気圧を有する原料化合物が求められている。さらには、その化合物が量産し易いものが求められている。CVD法でRuの薄膜を形成できるシクロペンタジエニル系ルテニウム化合物のうち、室温25℃で液体でかつ蒸気圧を有する化合物で公知のものは、エチルルテノセンだけである。

【0008】しかしながら、エチルルテノセンは量産性に優れた化合物ではない。すなわちその合成法は、V. Mark and M. D. Raush, Inorg. Chem. Vol. 3, 1067 (1964)によれば、シクロペンタジエニル(アセチルシクロペンタジエニル)ルテニウム $Ru(C_5H_5)(C_5H_4COCH_3)$ をジエチルエーテル中で、 $LiAlH_4 + AlCl_3$ で還元する方法である。このように、特異なシクロペンタジエニル系ルテニウムを中間原料とすることが必要であり、量産性、製造コストに問題がある。よって、量産し易く、室温で液体で、かつ十分な蒸気圧を有するシクロペンタジエニル系ルテニウムは、未だ知られていないのである。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、シクロペンタジエニル系ルテニウム化合物を原料としてCVD法でRu、 RuO_2 薄膜を形成する際、室温25℃で液体でかつ十分な蒸気圧を有し、量産し易い化合物を特定し、それを用いてCVDを行い、Ru、 RuO_2 薄膜をつくる方法を提供することである。さらにその特定の化合物の量産性に優れた製造方法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者は、長年有機金属化合物の合成およびそれを用いたCVDを研究してきた。上記課題を解決するために、公知ではあるが、融点が未測定化合物であるビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム $Ru(C_2H_5C_5H_4)_2$ および未

公知のビス(イソプロピルシクロペンタジエニル)ルテニウム $Ru(iC_3H_7C_5H_4)_2$ を合成し、精製し、融点、蒸気圧を測定したところ、好ましい物性であり、さらにそれらを用いCVDでRu、 RuO_2 膜を作ったところ、安定して良好な膜が得られることを見だし本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、Ru、 RuO_2 膜をCVD法でつくるための室温25℃で液体の原料として、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム $Ru(C_2H_5C_5H_4)_2$ およびビス(イソプロピルシクロペンタジエニル)ルテニウム $Ru(iC_3H_7C_5H_4)_2$ を見いだしたことによる。

【0011】ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムは、二つの報告で合成法が開示されている公知の化合物であるが、融点は報告されていない。その一つの合成法は、G. B. Shul'pin, Zh. Obshch. Khim. Vol. 51, 2152 (1981)で、ビス(アセチルシクロペンタジエニル)ルテニウム $Ru(C_5H_4COCH_3)_2$ を $NaBH_4-H_2SO_4$ で還元する方法である。他の一つは、G. J. Gauthier, Chem. Commun. 690 (1969)で、ビス(エチルシクロペンタジエニル)鉄 $Fe(C_2H_5C_5H_4)_2$ と $RuCl_3$ とのリガンド交換反応で合成する方法である。ここで合成の中間原料であるビス(アセチルシクロペンタジエニル)ルテニウム $Ru(C_5H_4COCH_3)_2$ やビス(エチルシクロペンタジエニル)鉄 $Fe(C_2H_5C_5H_4)_2$ は、量産性の低いものであり、また鉄化合物を中間原料にすると、性質の似た鉄化合物が混入し除去しにくく、高純度のルテニウム化合物を得るのは容易ではない。ビス(イソプロピルシクロペンタジエニル)ルテニウム $Ru(iC_3H_7C_5H_4)_2$ は、合成法、融点共に報告例がない未公知化合物である。

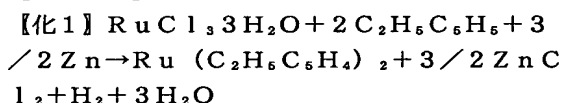
【0012】

【発明の実施の形態】ルテニウム含有薄膜をつくるため本発明で用いられる化合物は、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム $Ru(C_2H_5C_5H_4)_2$ およびビス(イソプロピルシクロペンタジエニル)ルテニウム $Ru(iC_3H_7C_5H_4)_2$ である。また、本発

明は、量産性に優れたビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウム $\text{Ru}(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4)_2$ およびビス（イソプロピルシクロペンタジエニル）ルテニウム $\text{Ru}(\text{iC}_3\text{H}_7\text{C}_5\text{H}_4)_2$ の製造方法である。その原型は、P. Pertici, G. Vitulli, and L. Porri, J. C. S. Chem. Comm. 846 (1975) のビス（シクロペンタジエニル）ルテニウム $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ の合成法である。それは、エタノール中で、三塩化ルテニウム三水合物とシクロペンタジエンを亜鉛粉の存在下で、 20°C 、0.5時間攪拌反応させると、三塩化ルテニウムに対して75%の収率で、ビス（シクロペンタジエニル）ルテニウム $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ が得られたことを開示している。本発明者は、Perticiらの方法において、シクロペンタジエンの代わりに、エチルシクロペンタジエンまたはイソプロピルシクロペンタジエンを用いて同様な条件下で反応させたところ、急激な発熱反応がおり、固体の重合物らしきものとなり、目的のビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウム $\text{Ru}(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4)_2$ またはビス（イソプロピルシクロペンタジエニル）ルテニウム $\text{Ru}(\text{iC}_3\text{H}_7\text{C}_5\text{H}_4)_2$ は全く得られなかった。

【0013】そこで反応収率に及ぼす種々の因子を検討した結果、反応温度と亜鉛粉による還元速度が非常に重要であることを見いだした。この因子を制御することにより、70%以上の収率で目的の生成物が得られた。アルコール溶媒中での推定される反応式は、化1のとおりである。

【0014】



【0015】反応温度は、 $-30 \sim 0^\circ\text{C}$ が好ましい。 0°C 以上では、副反応が大半をしめるようになるので好ましくない。 -30°C 以下では反応が遅くなり、また量産に適さなくなるので好ましくない。亜鉛粉の添加は、最初に一度にするのではなく数回以上に分割して行う。一度に添加すると、反応速度および温度を制御できないので好ましくない。添加時期は、反応温度が前述の温度範囲に保たれるような間隔で行うことが必要である。反応時間は30分から2時間程度である。最後に 10°C 付近で10～30分保持し熱成し反応を完結させる。

【0016】原料の塩化ルテニウム水合物は、アルコールに溶けるものならよく、三水合物の他、一～三水合物の混合物でよいので、工業的に容易に製造、入手が可能である。反応がわずかな水を含んだ系で行われるので、副生する可能性のある、亜鉛や、多くの遷移金属のシクロペンタジエニル系化合物がこの水で分解されるため、得られるルテニウム化合物が高純度となる利点がある。

【0017】エチルシクロペンタジエンおよびイソプロ

ピルシクロペンタジエンは、公知の方法で合成することができる。その塩化ルテニウムに対する仕込み比は、塩化ルテニウムに対する目的物の収率を上げるために量論比の2倍以上がよい。溶媒のアルコールとしては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等でよい。その仕込み量は、原料の塩化ルテニウム水合物を充分溶解できる量であり、かつ生成した塩化亜鉛が充分溶解できる量が好ましい。本発明者の溶解度測定では、 23°C で、100mlエタノールに28gの塩化ルテニウム水合物が溶けた。化学大辞典（共立出版、昭和46年）によれば、 12.5°C で、100mlエタノールに80g塩化亜鉛が溶ける。また溶媒アルコール量を増せば、反応熱による液温度の上昇を少なくする利点がある。しかし反応容積効率が低下する。これらのことを考慮にいれて、適当なアルコール仕込み量を決定する。

【0018】亜鉛粉は、均一に懸濁でき、反応し易い粒径のものであればよい。100メッシュ（篩の目開き $147\mu\text{m}$ ）アンダー程度か、200メッシュ（篩の目開き $74\mu\text{m}$ ）アンダー程度が用いられる。その純度は、得られるルテニウム化合物の純度に影響するので高純度なものが好ましい。5ナインで、200メッシュアンダーのものが工業的に入手できる。

【0019】反応生成物は室温で液体状であり、微量の未反応の亜鉛粉をデカンテーションにより除く。次いでアルコールを減圧除去し、ヘキサンを入れ目的生成物を溶解する。次いでデカンテーションで重い粘ちょうなスラリー（主に塩化亜鉛粒子を含む）を分離し、上澄み液を減圧留去し、続けて真空蒸留する。目的のビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウム $\text{Ru}(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4)_2$ およびビス（イソプロピルシクロペンタジエニル）ルテニウム $\text{Ru}(\text{iC}_3\text{H}_7\text{C}_5\text{H}_4)_2$ は、室温 25°C で淡黄色の液体である。室温での粘度は100cP程度である。これらの化合物は、空气中で比較的安定で水とは反応せず、 200°C 以上まで熱的にも安定である。これらの化合物のCVDに特に関係する物性値は、表2のとおりである。

【0020】

【表1】

【0021】本発明は、電子材料の原料として使い得る高純度のビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウム $\text{Ru}(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4)_2$ またはビス（イソプロピルシクロペンタジエニル）ルテニウム $\text{Ru}(\text{iC}_3\text{H}_7\text{C}_5\text{H}_4)_2$ を合成する方法でもある。亜鉛粉を反応材として用いているが、蒸留精製した目的化合物には、亜鉛は1ppm以下にできる。鉄を除く多くの遷移金属の化合物が水で分解されるためか、それらを1ppm以下にできる。鉄に関しては、ビス（アルキルシクロペンタジエン）鉄の反応性や蒸気圧がルテニウム化合物と似ているので分離は容易ではないから、鉄不純物の少ない原料を使用するのがよい。

【0022】本発明は、請求項5に記載のように、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムRu(C₂H₅C₅H₄)₂またはビス(イソプロピルシクロペンタジエニル)Ru(i-C₃H₇C₅H₄)₂を用いて、CVD法でRu含有薄膜をつくる方法である。この化合物を80~150℃程度に保ち、この液に減圧下でキャリアガスをバブリングさせ蒸発同伴させ、熱分解反応器中に送り、500~600℃の基板上で熱分解させるとRu含有薄膜が形成できる。バブリングで蒸発供給する代わりに、液体マスフローコントローラーで供給して蒸発させる方式も可能である。

【0023】本発明でRu薄膜を得たい場合は、基板上で熱分解する雰囲気中に水素を共存させる。キャリアガスとして水素を用いてもよい。水素雰囲気で得られる金属Ru薄膜は、きれいな鏡面で、炭素とりこみの少ないかつ金属不純物の少ない高純度の金属膜である。RuO₂薄膜を得るには、酸素ガス共存下で熱分解するか、Ru薄膜を形成後、酸素を含んだ雰囲気中で熱処理することにより得られる。

【0024】

【実施例1】

ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムRu(C₂H₅C₅H₄)₂の製造
リフラスココンデンサー、温度計、固体粉体添加口、攪拌羽根を備えた500ml三口フラスコを真空置換しアルゴン雰囲気とし、エタノール200mlを仕込み、次いで、塩化ルテニウム三水合物25.0g(95.6mmol)を仕込み溶解させた。この反応フラスコを-30℃に冷却し、エチルシクロペンタジエン40g(425mmol)を仕込んだ。200メッシュアンダーの5ナインの純度を有する亜鉛粉9.55g(146mmol)を7分割し、フラスコ反応物を攪拌冷却しながら、この1分割分を添加口より添加し、かつ液温度を-25~-10℃の範囲に保った。約5~10分間隔で、分割した亜鉛粉を添加してゆき、1時間ですべての亜鉛粉を添加し終った。この間、液温度は-25~-10℃の範囲に保った。次いで10℃に20分保ったのち、静置しデカンテーションにより液層を回収した。反応フラスコには0.1g程度の未反応の亜鉛粉のみが残っていた。回収液を減圧にし、大半のエタノールと未反応エチルシクロペンタジエンを留去した。残った粘ちようなスラリー液にヘキサン500mlを加え、攪拌溶解操作をし、静置後、デカンテーションで上澄み液を回収した。あとには、黒い粘ちようなスラリー液(塩化亜鉛微粒子)が残った。上澄み液を減圧留去でヘキサンなどを除き、約0.1Torrの真空蒸留で100℃付近の留分を得た。この留分は、淡黄色液体19.7gでRu分析値は34.1wt%(理論値35.2wt%)であった。これはビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムRu(C₂H₅C₅H₄)₂であり、68mmolは収率

71%に相当した。密度1.4g/cm³、融点は6℃であり、過冷却液体となりやすいものであった。アイソテニスコープで蒸気圧を測定したところ、0.3Torr/100℃であった。この液体の不純物分析値は、以下のとおりであり(単位ppm)、高純度であった。
Fe<1, Zn<1, Al<1, Si<1, Na<1, Ca<1, Mo<3, Pd<3

【0025】

【実施例2】

- 10 ビス(イソプロピルシクロペンタジエニル)ルテニウムRu(i-C₃H₇C₅H₄)₂の製造
実施例1において、エチルシクロペンタジエンに代えて、イソプロピルシクロペンタジエン45g(416mmol)とした以外は、実施例1と同じように反応し、回収した。約0.1Torrの真空蒸留で、110℃付近の留分を得た。この留分は、淡黄色液体22.5gでRu分析値は31.0wt%(理論値32.0wt%)であった。これはビス(イソプロピルシクロペンタジエニル)ルテニウムRu(i-C₃H₇C₅H₄)₂であり、71mmolは収率74%に相当した。密度1.26g/cm³、融点は21℃であり、過冷却液体となりやすいものであった。アイソテニスコープで蒸気圧を測定したところ、0.2Torr/100℃であった。

【0026】

【比較例】

- 30 ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムの製造
実施例1において、エチルシクロペンタジエンの仕込みを20~30℃で行い、反応温度を20~30℃で行った他は、実施例1と同様に反応させ、回収操作を行った。回収したヘキサン液を留去、真空蒸留したが、得られた淡黄色液はわずか0.2g程度であった。この結果、目的のビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムRu(C₂H₅C₅H₄)₂は全く得られず、ヘキサンに不溶な重合物が副生したと考えられた。

【0027】

【実施例3】

- 40 ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムRu(C₂H₅C₅H₄)₂を用いたCVD法による純Ru薄膜の製造
原料容器および熱分解反応器の全系をロータリー真空ポンプと圧力調整弁で10Torrの減圧に保った。ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムRu(C₂H₅C₅H₄)₂15gを充填した原料容器を100℃の恒温槽に入れ、キャリアガス水素を10sccmでバブリングし、このガスにビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムRu(C₂H₅C₅H₄)₂を蒸発同伴させ、熱分解反応器に導入した。熱分解反応器中では、600℃に加熱された石英基板がセットされており、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムがこの基板上において分解し、純Ru薄膜が20分間で5

0 nmの厚みに形成された。XRDより、金属Ruであることを同定した。膜を溶解し金属不純物をppmオーダーで分析したが、Ru以外の金属不純物は検出されなかった。膜は光沢のある金属色で、均一な平滑面が再現性よく得られたことで、液体原料を用いたバブリングによる供給の制御性がよいことが確認された。

【0028】

【実施例4】

ビス(イソプロピルシクロペンタジエニル)ルテニウムRu($i\text{-C}_3\text{H}_7\text{C}_5\text{H}_4$)₂を用いたCVD法によるRuO₂薄膜の製造

実施例3において、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムRu($\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4$)₂をビス(イソプロピルシクロペンタジエニル)ルテニウムRu($i\text{-C}_3\text{H}_7\text{C}_5\text{H}_4$)₂に代え、これを液体マスフローコントローラーで定量供給し、180℃の蒸発器で蒸発させて、実施例1の熱分解装置の加熱基板上(380℃)*

*に送った。同時に酸素ガスを送り、酸素含有雰囲気中でCVDを行った。20分で70 nmのRuO₂薄膜が得られた。同定はXRDで行った。膜の不純物を分析したところ、5ナイン以上の高純度の酸化膜であった。

【0029】

【発明の効果】本発明で合成したビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムRu($\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4$)₂またはビス(イソプロピルシクロペンタジエニル)ルテニウムRu($i\text{-C}_3\text{H}_7\text{C}_5\text{H}_4$)₂は、室温で液体であり、100℃付近で十分な蒸気圧を有しているので、CVD原料として、ガスバブリングないし液体マスフローコントローラーにより定量的に供給でき、熱分解で基板上にRu含有薄膜を形成することができる。本発明により、量産性に優れたCVD法で純Ru薄膜を形成できる。

【表2】

	融点(℃)	蒸気圧(Torr/℃)
Ru($\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4$) ₂	6	0.3/100
Ru($i\text{-C}_3\text{H}_7\text{C}_5\text{H}_4$) ₂	21	0.2/100